

14/3,AB/7.

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2005 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

05429101

MANUFACTURE OF ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER

PUB. NO.: 09-043901 JP 9043901 A]  
PUBLISHED: February 14, 1997 (19970214)  
INVENTOR(s): SAKAGUCHI NORIHISA  
APPLICANT(s): DAINIPPON INK & CHEM INC [000288] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)  
APPL. NO.: 07-193306 [JP 95193306]  
FILED: July 28, 1995 (19950728)

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrophotographic toner which is excellent in environmental stability by suppressing the environmental variation of toner characteristics obtained by emulsion polymerization or suspension polymerization using such a monomer composition that forms a binder resin which is liable to be affected by the environmental variation and contains an acid radical.

SOLUTION: A toner uses colorant, monothylene polymerization monomer containing an acid radical, and dispersion stabilizer as essential components. Also it is polymerized in a monomer insoluble solvent under the presence of polymerization initiator that is insoluble in liquid medium and soluble in monomer. Then the dispersing liquid of toner particles which is formed with the polymer of a monomer containing colorant and insoluble in liquid medium can be obtained. In addition, ammonia or organic amine is added to it so as to neutralize the acid radical in the polymer. The liquid medium is then removed from it and electrophotographic toner is produced from a drying process. Thus the electrophotographic toner with such toner characteristics that is excellent in powder fluidity and environmental stability can be obtained.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-43901

(43) 公開日 平成9年(1997)2月14日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/087		G 0 3 G	3 8 4
	9/09		9/08	3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平7-193306	(71) 出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22) 出願日	平成7年(1995)7月28日	(72) 発明者	坂口 徳久 埼玉県桶川市若宮1丁目8番11-401
		(74) 代理人	弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナーの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 より環境変動を受け易い、酸性基を含む結着剤樹脂となる様な単量体組成で乳化重合又は懸濁重合によって得られるトナー特性の環境変動を抑制し、環境安定性に優れたトナー特性を有する電子写真用トナーを得る。

【解決手段】 着色剤と、酸基を含有するモノエチレン性重合性単量体と、分散安定剤とを必須成分として、前記単量体不溶の液媒体中、前記液媒体に不溶かつ前記単量体に可溶の重合開始剤の存在下で重合を行い、着色剤を包含した前記単量体の重合体からなる前記液媒体不溶のトナー粒子の分散液を得る第1工程、これにアンモニア又は有機アミンを加えて前記重合体中の酸基を中和する第2工程、次いでそれから液媒体を除去し乾燥する第3工程から電子写真用トナーを製造する。

【効果】 粉体流動性に優れ、かつ環境安定性にも優れたトナー特性を有する電子写真用トナーが得られた。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】着色剤と、酸基を含有するモノエチレン性重合性単量体と、分散安定剤とを必須成分として、前記単量体不溶の液媒体中、前記液媒体に不溶かつ前記単量体に可溶の重合開始剤の存在下で重合を行い、着色剤を包含した前記単量体の重合体からなる前記液媒体不溶のトナー粒子の分散液を得る第1工程、これにアンモニア又は有機アミンを加えて前記重合体中の酸基を中和する第2工程、次いでそれから液媒体を除去し乾燥する第3工程からなる電子写真用トナーの製造方法。

【請求項2】着色剤と、アンモニア又は有機アミンで中和された酸基を含有するモノエチレン性重合性単量体とを必須成分として、前記単量体不溶の液媒体中、前記液媒体に不溶かつ前記単量体に可溶の重合開始剤の存在下で重合を行い、着色剤を包含した前記単量体の重合体からなる前記液媒体不溶のトナー粒子の分散液を得る第1工程、次いでそれから液媒体を除去し乾燥する第2工程からなる電子写真用トナーの製造方法。

【請求項3】着色剤と、酸基を含有するモノエチレン性重合性単量体とを必須成分として、それらを超音波で混合させ、前記単量体不溶の液媒体中、前記液媒体に不溶かつ前記単量体に可溶の重合開始剤の存在下で重合を行い、着色剤を包含した前記単量体の重合体からなる前記液媒体不溶のトナー粒子の分散液を得る第1工程、これにアンモニア又は有機アミンを加えて前記重合体中の酸基を中和する第2工程、次いでそれから液媒体を除去し乾燥する第3工程からなる電子写真用トナーの製造方法。

【請求項4】着色剤と、酸基を含有するモノエチレン性重合性単量体と、乳化剤とを必須成分として、水性媒体中、水溶性重合開始剤の存在下で重合を行い、着色剤を包含する前記単量体の重合体からなる前記水性媒体不溶のトナー粒子の分散液を得る第1工程、これにアンモニア又は有機アミンを加えて前記重合体中の酸基を中和する第2工程、次いでそれから水性媒体を除去し乾燥する第3工程からなる電子写真用トナーの製造方法。

【請求項5】着色剤と、アンモニア又は有機アミンで中和された酸基を含有するモノエチレン性重合性単量体とを必須成分として、前記水性媒体中、水溶性重合開始剤の存在下で重合を行い、着色剤を包含する前記単量体の重合体からなる前記水性媒体不溶のトナー粒子の分散液を得る第1工程、次いでそれから水性媒体を除去し乾燥する第2工程からなる電子写真用トナーの製造方法。

【請求項6】重合に際して、ワックスを併用する請求項1、2、3又は4記載の製造方法。

【請求項7】着色剤として、塩基性カーボンブラックを用いる請求項1、2、3又は4記載の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真・静電記

録・静電印刷などにおける静電潜像を現像するための乾式トナー組成物に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】電子写真法において、乾式現像剤は、バインダー樹脂中に着色剤を分散したトナーそのものを用いる一成分現像剤と、そのトナーとキャリアとを混合した二成分現像剤とに大別することができる。

【0003】いずれの場合も複写するに際して、感光体に形成された静電潜像をこれらの現像剤で現像し、感光体上の像形成したトナー粉末を紙、シート等の転写材に転写し、熱、圧力等を利用して定着し、永久画像を得るものである。その際、充分なる画像濃度及び高い解像度の永久画像を得る為には、感光体に形成される静電潜像に対し、所定重量のトナー粉末が潜像に忠実に付着することが必要となる。

【0004】この為、実用的トナーには、摩擦によって迅速に充分なる帯電量を発現する特性、及び、その帯電量が高温高湿あるいは低温低湿条件下でもほぼ同一に再現し得る環境安定特性等のいわゆる帯電特性が重要な設計因子となっている。その他にも、凝集体としてではなく、粒子個々で現像に供せられる必要上、流動性の確保あるいは温度、湿度変化に対する粉体環境安定性の確保、さらには定着時の熱ローラーに付着して画像汚れを誘発するホットオフセットの防止等、多数の機能がトナーの具備すべき点として要求されている。

【0005】近年、複写機、レーザープリンター等の画像形成材料としてその使用量が益々増加しているトナーにおいて、重合製法トナーが注目されている。

【0006】従来のトナー製法は、バインダー樹脂と着色剤等の混合物を加熱混合装置により熔融下混練し、冷却後、ジェットミル等の粉砕機で機械的に粗粉碎、微粉碎を行い、しかる後に分級してトナー粒子を得、必要に応じてさらに外添処理剤等を機械的に混合する方法（乾式法）が一般的であり、その粒子形状が氷を砕いたような角張った多面体形状であることを特徴としていた。

【0007】これに対し、懸濁重合や乳化重合に代表される重合製法によるトナーは、従来の機械的な粉砕法とは全く異なり、例えば水性媒体中で着色剤等の存在下にバインダー樹脂となるべきモノマーを化学反応させて結着剤樹脂を合成すると同時に着色剤を包含した粒子を造粒するもので、一工程でトナー粒子が製造される。

【0008】この重合製法トナーの大きな特徴として、乾式製法では得られにくい、トナー形状を実質的に球状にすることが可能で、かつ粒径分布のシャープな均一粒子トナーを容易に製造できる事が挙げられる。かかる球形トナーは、粉体流動性に優れた小粒径トナーを設計可能ならしめるという長所を提供し、高画質、高解像度の市場要求にマッチした高機能トナーへの展開が期待されている。

【0009】この様な乳化重合や懸濁重合を利用したト

ナーにおいては、最終的に吸湿性等のトナー特性への環境変動を避ける観点から、もともと酸性基を含む結着剤樹脂となる様な単量体組成を採用していないのが一般的である。

#### 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、もともと環境変動を受け易い、酸性基を含む結着剤樹脂となる様な単量体組成で乳化重合又は懸濁重合によって得られるトナー特性の環境変動を、別の技術的手段により抑制しようとするものである。

【0011】これら、乳化重合製法及び懸濁重合製法トナーの共通課題として、従来の機械的な粉碎による乾式法によるトナーで得られるような安定した帯電特性が得難いという問題を抱えていた。具体的には、通常複写機やレーザープリンターに使用されているキャリアやブレードとの摩擦において、トナーに充分なる帯電量を発現させることができなかつたり、あるいは適度の帯電量を付与し得ても立ち上がり速度が緩慢であつたり、さらには湿度湿度等の環境変動において帯電量が大幅に変動してしまい、結果として安定な高品質画像が得られないという問題を抱えていた。

【0012】本発明は、上記事情に鑑み、帯電特性に優れたトナーの製造方法を提供するもので、さらに詳しくは、懸濁重合又は乳化重合によって得られたトナー粒子表面の酸性基たるアニオン性官能基に、アンモニア又は有機アミン化合物をイオン結合付着した構造の、高品質画像を安定して多数枚印字することができる乾式トナーの製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、上記課題を解決するに至った。即ち本発明は次の通りである。

【0014】着色剤と、酸基を含有するモノエチレン性重合性単量体と、分散安定剤とを必須成分として、前記単量体不溶の液媒体中、前記液媒体に不溶かつ前記単量体に可溶の重合開始剤の存在下で重合を行い、着色剤を包含する前記単量体の重合体からなる前記液媒体不溶のトナー粒子の分散液を得る第1工程、これにアンモニア又は有機アミンを加えて前記重合体中の酸基を中和する第2工程、次いでそれから液媒体を除去し乾燥する第3工程からなる電子写真用トナーの製造方法（第1発明）。

【0015】着色剤と、アンモニア又は有機アミンで中和された酸基を含有するモノエチレン性重合性単量体とを必須成分として、前記単量体不溶の液媒体中、前記液媒体に不溶かつ前記単量体に可溶の重合開始剤の存在下で重合を行い、着色剤を包含した前記単量体の重合体からなる前記液媒体不溶のトナー粒子の分散液を得る第1工程、次いでそれから液媒体を除去し乾燥する第2工程からなる電子写真用トナーの製造方法（第2発明）。

【0016】着色剤と、酸基を含有するモノエチレン性重合性単量体とを必須成分として、それらを超音波で分散させ、前記単量体不溶の液媒体中、前記液媒体に不溶かつ前記単量体に可溶の重合開始剤の存在下で重合を行い、着色剤を包含した前記単量体の重合体からなる前記液媒体不溶のトナー粒子の分散液を得る第1工程、これにアンモニア又は有機アミンを加えて前記重合体中の酸基を中和する第2工程、次いでそれから液媒体を除去し乾燥する第3工程からなる電子写真用トナーの製造方法（第3発明）。

【0017】着色剤と、酸基を含有するモノエチレン性重合性単量体と、乳化剤とを必須成分として、水性媒体中、水溶性重合開始剤の存在下で重合を行い、着色剤を包含する前記単量体の重合体からなる前記水性媒体不溶のトナー粒子の分散液を得る第1工程、これにアンモニア又は有機アミンを加えて前記重合体中の酸基を中和する第2工程、次いでそれから水性媒体を除去し乾燥する第3工程からなる電子写真用トナーの製造方法（第4発明）。

【0018】着色剤と、アンモニア又は有機アミンで中和された酸基を含有するモノエチレン性重合性単量体とを必須成分として、前記水性媒体中、水溶性重合開始剤の存在下で重合を行い、着色剤を包含する前記単量体の重合体からなる前記水性媒体不溶のトナー粒子の分散液を得る第1工程、次いでそれから水性媒体を除去し乾燥する第2工程からなる電子写真用トナーの製造方法（第5発明）。

【0019】本発明の製造方法で得られるトナー粒子は、着色剤と、エチレン性重合性単量体がラジカル重合することにより生成した結着剤樹脂とを必須成分として含有した粒子であり、着色剤を分散包含する当該結着剤樹脂が、例えばカルボキシル基、磷酸基、スルホン酸基等のアニオン形成能を有する官能基、即ち酸基を含有し、かつ、その一部酸性基がトナー粒子表面に露出しており、その一部酸性基がアンモニア又は有機アミンで中和された構造のものである。

【0020】かかる着色剤を包含し、アニオン形成された、即ち酸基がアンモニア又は有機アミンで中和された、その一部官能基を粒子表面に露出した結着剤樹脂からなるトナー粒子は、酸基を含有するエチレン性不飽和単量体を用いて従来公知の懸濁重合法又は乳化重合法を応用してポリマー化した後、その後の任意工程でその酸基を中和する様にするか、又は当該単量体のアンモニア又は有機アミン中和物を用いて、従来公知の懸濁重合法又は乳化重合法を応用することにより比較的容易に得ることができる。

【0021】具体的には、例えば分散安定剤や乳化剤の存在下に、着色剤と、結着剤樹脂を形成しうる反応性モノマーとを液媒体中に懸濁もしくは乳化分散させ、重合開始剤の存在下、攪拌しながら、ラジカル重合によるポ

リマー化反応を行って、球形の、結着剤樹脂中に着色剤を内包したトナー粒子の水性分散液を得ることができる。尚、懸濁重合及び乳化重合の定義については、化学辞典（森北出版）に記載されている。

【0022】着色剤と、酸基を含有するエチレン性重合性単量体と、分散安定剤とを必須成分として、前記単量体不溶の液媒体中、前記液媒体に不溶かつ前記単量体に可溶の重合開始剤の存在下で重合を行い、着色剤を包含した前記単量体の重合体からなる前記液媒体不溶のトナー粒子の分散液を得る、又は、着色剤と、アンモニア又は有機アミンで中和された酸基を含有するエチレン性重合性単量体とを必須成分として、必要に応じて分散安定剤を併用して、前記単量体不溶の液媒体中、前記液媒体に不溶かつ前記単量体に可溶の重合開始剤の存在下で重合を行い、着色剤を包含した前記単量体の重合体からなる前記液媒体不溶のトナー粒子の分散液を得る、或いは、着色剤と、酸基を含有するエチレン性重合性単量体とを必須成分として、それらを超音波で混合又は分散させ、必要に応じて分散安定剤を用いて、前記単量体不溶の液媒体中、前記液媒体に不溶かつ前記単量体に可溶の重合開始剤の存在下で重合を行い、着色剤を包含した前記単量体の重合体からなる前記液媒体不溶のトナー粒子の分散液を得る、というのが、本発明における懸濁重合によるトナー粒子分散液の製造方法である。

【0023】一方、着色剤と、酸基を含有するエチレン性重合性単量体と、乳化剤とを必須成分として、水性媒体中、水溶性重合開始剤の存在下で重合を行い、着色剤を包含する前記単量体の重合体からなる前記水性媒体不溶のトナー粒子の分散液を得る、又は、着色剤と、アンモニア又は有機アミンで中和された酸基を含有するエチレン性重合性単量体とを必須成分として、必要に応じて乳化剤を併用して、前記水性媒体中、水溶性重合開始剤の存在下で重合を行い、着色剤を包含する前記単量体の重合体からなる前記水性媒体不溶のトナー粒子の分散液を得るというのが、本発明における乳化重合によるトナー粒子分散液の製造方法である。

【0024】ここで酸基を含有するモノエチレン性重合性単量体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸モノブチル、マレイン酸モノブチル、アシッドホスホオキシエチルメタクリレート、アシッドホスホオキシプロピルメタクリレート、3-クロロ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-スルホエチルメタクリレート等が挙げられ、これらは単独使用でも2種以上の併用でもよい。

【0025】本発明では、前記単量体から選ばれる少なくとも1種のモノマーのみを用いるようにすることもできるが、トナーとしての諸特性をも向上させるに当たって、通常は前記酸基を含有するモノエチレン性重合性単量体を、その他のラジカル重合性単量体と共重合させる

ことにより、その粒子表面にカルボキシル基、リン酸基又はスルホン酸基等の酸基を含有して成る、液媒体に分散したトナー粒子分散液とすることができる。この酸基含有単量体の配合比は、結着剤樹脂を形成する全反応性モノマーに対して、2～30重量%、好ましくは10～20重量%である。

【0026】尚、本発明においては前記結着剤樹脂中の酸基又は中和された酸基で帯電特性を制御することが出来るので、帯電制御剤は必須成分ではない。

【0027】上記した酸基含有単量体と共重合し得るラジカル重合性単量体としては、具体的には、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレン、ビニルスチレン等のスチレン類、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のモノオレフィン類、酢酸ビニル、プロピオンビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ドデシルアクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルメタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル等の $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類、エチレングリコールモノアクリレート、プロピレングリコールモノアクリレート、テトラメチレンエーテルグリコールモノアクリレート等のグリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルプロピニルケトン等のビニルケトン類等のアクリルモノマーが挙げられ、これらは、それぞれ単独で、もしくは二種類以上を組み合わせ使用することができる。

【0028】前記した結着剤樹脂を構成する単量体組成は、重合体のガラス転移温度が40～90℃、好ましくは50～80℃となる様に調製される。

【0029】必要に応じて、少量の、2つ以上のエチレン性不飽和二重結合を有する反応性モノマーをそれに併用しても良い。2つ以上のエチレン性不飽和二重結合を有する反応性モノマーとしては、例えばブタジエン、イソプレン等の共役ジエン、ジビニルベンゼン、ビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0030】尚、こうしたポリマー樹脂を得るのに使用される重合開始剤としては、勿論、通常の油性又は水性のものを使用できるが、例えば過酸化ベンゾイル、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、*t*-ブチルペルオキシドもしくは2-エチルヘキサノエートの如き、各種の過酸化物；またはアゾビスイソブチロニトリルもしくはアゾビスイソバレロニトリルの如き、各種のアゾ化合物などが挙げることができる。

【0031】懸濁重合に際しては、重合に用いる液媒体に不溶かつ単量体可溶の重合開始剤を必須として選択して用い、乳化重合に際しては、水溶性重合開始剤を必須として選択して使用される。重合開始剤の使用量は、特に制限されないが、全反応性モノマー（総単量体）重量100重量部当たり、0.01～5重量部である。

【0032】重合によって形成される結着剤樹脂は、重合条件等により任意に調整することができるが、重量平均分子量として、10,000～500,000となる様に調製するのが好ましい。

【0033】本発明で用いるトナー粒子における着色剤としては、公知慣用の着色剤を用いることができ、具体的には、例えばカーボンブラック、磁性粉、ニグロシン染料、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリブルー、デュボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ランブブラック、ローズベンガラ、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントイエロー97、C. I. ピグメントブルー15、四三酸化鉄、三二酸化鉄、鉄粉、酸化亜鉛、セレン等を挙げることができ、1種又は2種以上の組み合わせで使用することができる。

【0034】本発明において、得られるトナーは、結着剤樹脂中に磁性体微粒子が分散した磁性トナー粒子であってもよい。磁性体微粒子としては、通常用いられている強磁性体ならば如何なるものでも使用することができる。

【0035】磁性体としては、具体的には、鉄、コバルト、ニッケル等の磁性金属、これらの合金、コバルト添加酸化鉄、酸化クロム等の金属酸化物、 $Mn \cdot Zn$ フェライト、 $Ni \cdot Zn$ フェライト等の各種のフェライト、マグネタイト、ヘマタイト等、さらに、これらの表面をシランカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、チタンカップリング剤等の表面処理剤で処理したものや、ポリマーでコーティングしたもの等の粉末が使用できる。

【0036】尚、着色剤としてカーボンブラックを用いる場合には、塩基性カーボンブラックを用いるのが、結着剤樹脂との親和性に優れ、良好な帯電特性のトナーが得られる点で好ましい。

【0037】着色剤と結着剤樹脂との重量割合は特に限定されるものではないが、それらの合計重量を100とした時、着色剤を3～30重量%になるようにするのが好ましい。本発明の各重合に当たって、結着剤樹脂を最終的に構成する、酸基を含有するモノエチレン性重合性単量体を必須成分とする単量体100重量部当たり、上記した範囲となる様に調製するのがよい。

【0038】第1～3発明において、懸濁重合時に使用できる、前記分散安定剤としては、一般的には、水溶性高分子化合物が用いられ、例えばポリビニルアルコール、

ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロースガム、ラムザンガム等が挙げられる。

【0039】さらには水不溶性で粒径が0.01～5 $\mu$ mの無機微粉末も、懸濁分散安定剤として使用でき、例えばリン酸三カルシウム、タルク、ペントナイト、カオリン、酸化チタン、アルミナ、亜鉛華、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性ケイ酸マグネシウム、水酸化チタン、水酸化第二鉄、硫酸バリウム、シリカ、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等が挙げられる。

【0040】これらは分散安定剤は、単独使用でもよいし、2種以上の併用でもよい。その使用量は、全反応性モノマー100重量部当たり、通常0.1～10重量部である。

【0041】又、第4発明及び第5発明において、乳化重合時に使用できる前記乳化剤としては、例えばドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルジフェニルオキサリドジスルホン酸ナトリウム等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェノールエーテル等の非イオン性界面活性剤等を挙げることができる。これらは単独使用でもよいし、2種以上の併用でもよい。その使用量は、全反応性モノマー100重量部当たり、通常0.01～5重量部である。

【0042】懸濁重合に当たって、分散安定剤に乳化剤を一部併用してもよいし、乳化重合に当たって、乳化剤に分散安定剤を一部併用してもよい。また、上記分散安定剤や乳化剤に代えて、自己乳化性エポキシ樹脂や自己乳化性ポリウレタン樹脂を用いることもできる。

【0043】第1～5発明の実施において、さらに必要であれば、例えばドデシルメルカプタン、四塩化炭素、チオグリコール酸等の連鎖移動剤や、酸性亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム等の還元剤、エチレンジアミンテトラ酢酸ナトリウム等のキレート化剤をそれに併用しても良い。

【0044】上記第1発明では、酸基含有モノエチレン性重合性単量体、着色剤、分散安定剤及び前記単量体不溶の液媒体、前記液媒体に不溶かつ前記単量体に可溶の重合開始剤を同時に加えて、攪拌して単量体液滴を重合してもよいが、酸基含有モノエチレン性重合性単量体及び着色剤を、例えばボールミルやコロイドミル等で、予め充分に混合して、次いでそれを重合開始剤、分散安定剤を含む前記液媒体に加えて、例えばホモジナイザー、ローターステーター式ミキサー、スタティックミキサー等により攪拌を行い、酸基含有モノエチレン性重合性単量体を必須とする単量体液滴を液媒体中に懸濁させ、攪拌を続けながら、所定の粒子径のトナー粒子が形成されるまで重合を行うことが好ましい。この懸濁重合は、ミクロン径のトナー粒子を得るのに好適である。



【0045】上記第4発明では、サブミクロン径のトナー粒子を得る場合には、酸基含有モノエチレン性重合性単量体、着色剤、乳化剤及び水性媒体、水溶性重合開始剤を同時に加えて、単量体液滴を水性媒体中に乳化分散させ重合してもよいが、ミクロン径のトナー粒子を得る場合には、酸基含有モノエチレン性重合性単量体、乳化剤、水溶性重合開始剤及び水性媒体を、予め十分に混合し乳化分散させてから重合し、一次粒子を形成させ、次いでそれに着色剤を加えて攪拌を行い、前記一次粒子にそれを吸着・会合させ、着色剤を含む二次粒子を形成させ、さらに当該二次粒子を所定の粒子径となる様に緩慢凝集させて造粒を行い、凝集した粒子中の結着剤樹脂のガラス転移温度以上に分散液を加熱して、二次粒子間の界面を融着させる様にすることが好ましい。

【0046】懸濁重合は、当初より比較的大きい粒子で、一段階で重合が行われるので、乳化重合に比べて最終的に不純物を包含しにくいという長所がある。

【0047】また各材料の均一に混合したり、分散したりするに当たっては、必要であれば超音波を加えることもできる。第3発明の様に、第1発明を变形して、超音波で着色剤と酸基を含有するモノエチレン性重合性単量体を混合して重合を行う場合には、特段に分散安定剤は必要ではない。

【0048】超音波としては、例えば振動数 $16000\text{ c/sec}$ 以上の音波が挙げられる。超音波は、例えば水晶振動子に高周波電圧を加え、基本振動数又は奇数倍振動数で共振させることにより容易に得ることができる。 $10^5\text{ sec}^{-1}$ の場合には、磁歪振動子が多く用いられる。超音波の特徴は、振動数が大きく従って波長が短いことと、強度が著しく大きいことにより発現する。液体の場合、振動数 $10^6\text{ sec}^{-1}$ で強度 $10\text{ watt/cm}^2$ の時には、媒質粒子の加速度は、重力加速度の $10^5\sim 10^6$ となり、乳化や分散等の作用をもたらす。

【0049】第3発明では超音波を用いるので、分散安定剤は実質的に不要であるが、分散安定剤を用いないで、分散安定性をより向上させる場合には、前記単量体として、液媒体に対して比較的親和性の良好なものを併用する様にすることも有効である。

【0050】尚、本発明において液媒体とは、常温において液体状態にある、水及び／又は有機溶剤であり、一方、水性媒体とは、水を主成分とし、必要に応じて有機溶剤を含有していてもよい液媒体をいう。水性媒体は、水のみか有機溶剤を30重量%以下含む様に構成するのが好ましい。

【0051】本発明における重合を行うに当たって使用できる液媒体としては、蒸留水、イオン交換水等の水の他、例えばトルエン、キシレンもしくはベンゼンの如き、各種の芳香族炭化水素；メタノール、エタノール、プロパノールもしくはブタノールの如き、各種のアルコール類；セロソルブもしくはカルピトールの如き、各種

のエーテルアルコール類；アセトン、メチルエチルケトンもしくはメチルイソブチルケトンの如き、各種のケトン類；酢酸エチルもしくは酢酸ブチルの如き、各種のエステル類；またはブチルセロソルブアセテートの如き、各種のエーテルエステル類などが挙げられる。

【0052】尚、いずれの重合方法においても、コアシェル重合処方、パワーフィード重合処方、グラフト重合処方を採用することにより、粒子の化学構造・層構造等に変化をつけることもできる。上記各発明の各懸濁重合法及び乳化重合法における、反応条件は、特に制限されるものではなく、いずれの方法においても、通常室温 $\sim 80^\circ\text{C}$ で、15分 $\sim 24$ 時間である。

【0053】本発明で用いるトナー粒子水性分散液を得るに当たっては、その製造の任意の工程において、必要に応じてワックス類、帯電制御剤等の助剤を含有させることもできる。

【0054】助剤としては、例えばポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、パラフィンワックス等のワックス類、金属石鹸、ステアリン酸亜鉛の如き滑剤、或いは酸化セリウム、炭化ケイ素の如き研磨剤、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、アゾ系含金属染料、アゾクロムコンプレックス等の帯電制御剤等が挙げられる。

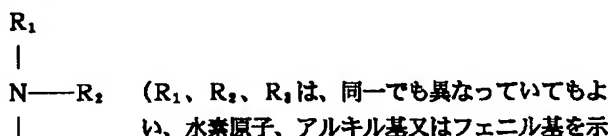
【0055】第1発明、第3発明又は第4発明の各第1工程で、上記した様にして得られた、酸基を含有するエチレン性重合性単量体の重合体となる結着剤と着色剤を含んだトナー粒子分散液には、第2工程として、アンモニア又は有機アミンが加えられ、前記重合体中のカルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基に代表される酸基、特にトナー粒子表面に露出している酸基が中和される。この際には、通常攪拌が行われアンモニア又は有機アミンが当該分散液に均一となる様、混合分散が行われる。

【0056】ここで用いる有機アミンとしては、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基等とイオン対を形成し得る窒素含有化合物であればよく、具体的には、例えばトリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリアリルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリベンジルアミン、トリフェニルアミン、ジメチル-n-ラウリルアミン、ジメチル-n-パルミチルアミン、ジメチル-n-ステアリルアミン、ジメチル-ベンジルアミン、ジメチルアニリン等の第3級アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジアリルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジベンジルアミン、ジフェニルアミン等の第2級アミン類、t-ブチルアミン、iso-ブチルアミン、n-ブチルアミン、2-アミノベンゾトリフルオリド、m-アミノアセトフェノン、4-アミノアセトアニリド等の第1級アミン類等を挙げることができる。

【0057】本発明に用いるアンモニア又は有機アミンの添加量は、トナー粒子表面の酸基に対し、通常0.3

～100モル%相当量を用いることができるが、より好ましくは3～85モル%相当量の添加が好結果を与える。この範囲内であれば、本発明の充分なる効果が得られるし、又、トナー粒子そのものの特性を損なうことも少ない。勿論、それ自体を添加してもよいし、溶液として添加してもよい。

【0058】なお、トナー粒子表面の酸基の量は、滴定法によって知ることができる。例えば、以下に示すような方法によって、その濃度を算出することができる。造粒したトナー粒子水性分散液に、過剰の1N水酸化ナトリウム水溶液を加え、充分に攪拌混合を行い、トナー粒子表面の酸基にナトリウムイオンを付加させる。その後、このトナー粒子水性分散液を濾過・洗浄し、粒子表面の官能基にイオン結合付着した以外の余分な水酸化ナトリウムを除去する。次いで、このトナー粒子を水に再分散し、攪拌しながら水性分散液のpHが3になるまで1N塩酸水溶液を滴下する。この1N塩酸の滴下量から、トナー粒子表面のナトリウムイオン量すなわち、酸



【0062】この様にして得られたトナー粒子分散液は、液媒体を除去し、乾燥することにより、容易に乾式トナーを得ることができる。尚、前記分散液中の分散安定剤や乳化剤を除去するために、洗浄を繰り返すことが好ましい。液媒体除去・乾燥工程を実施するに当たっては、トナー粒子を濾別後、トナーが融着しない温度で熱風乾燥したり、凍結乾燥を行うこともできるし、スプレードライヤー等で液媒体除去と乾燥を同時に行う様にしてもよい。

【0063】本発明の第1～5発明によれば、球形で粒子径分布の狭い（単分散）のトナーを得ることが出来るが、必要であれば、さらに分級を行ってもよい。

【0064】本発明のトナー粉体の粒子サイズとしては、トナーとしての実用的レベル内で任意の大きさを選定できる。現状のマシンとのマッチング性からは、その体積平均粒子径が3～30 $\mu$ m、好ましくは、4～12 $\mu$ mの範囲のものが好適である。

【0065】本発明の電子写真用トナーは、非磁性一成分トナーあるいは磁性一成分トナーとして、又、キャリアと組み合わせることにより二成分現像剤として使用することができ、とりわけ二成分現像剤として良好な特性を得ることができる。

【0066】キャリアとしては、公知慣用のものがいずれも使用できるが、例えば、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類等の金属及びそれらの合金又は酸化物、表面処理されたガラス、シリカ等の粉末が使用できる。勿論、アクリル樹脂被覆キャリ

アを算出することができる。この方法は、カルボキシル基含有量を測定するのに好適である。

【0059】上記した第2発明及び第5発明の場合には、予めアンモニア又は有機アミンで中和された、酸基を含有するモノエチレン性重合性単量体を必須に用いて重合を行うので、第1発明、第3発明及び第4発明において必須の第2工程は不要である。また、予め中和された酸基を有するモノエチレン性重合性単量体は、液媒体への親和性に優れるので、第1発明及び第3発明の重合時には必須の分散安定剤や乳化剤は必要に応じて用いられよう。

【0060】この様にして得られたトナー粒子分散液は、代表的には、上記トナー粒子表面に、下記一般式の化合物がイオン結合付着した構造のトナー粒子を含んだものである。

【0061】

【化1】

ア、フッ素樹脂被覆キャリア、シリコン樹脂被覆キャリア等の樹脂被覆キャリアも使用できる。キャリアとしては、例えば20～200ミクロン程度のものが使用される。

【0067】本発明で得られたトナーと、キャリアとから二成分型静電荷像現像剤を得る場合には、例えばキャリア100重量部当たり、トナー1～15重量部となる様な割合で混合して用いられよう。

【0068】

【発明の実施の形態】次に本発明の好ましい実施形態について、懸濁重合法による黒色トナーの製造例に具体的に説明する。

【0069】まず、スチレン系単量体を主成分として、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸を、重合後の重合体（結着剤樹脂）のガラス転移温度が50～80℃、全モノマー中の（メタ）アクリル酸含有量10～20重量%となる様に用いて、それと全モノマー100重量部当たり2～8重量部相当量のカーボンブラック粉、全モノマー100重量部当たり0.5～3重量部相当量のアゾ系重合開始剤、全モノマー100重量部当たり0.05～3重量部相当量のイオウ系連鎖移動剤、全モノマー100重量部当たり0.3～3重量部相当量のポリオレフィンワックスを予め超音波振動のもとで分散混合し、これに水を加えて攪拌しながら、モノマ液滴を懸濁させ、60～95℃で3～8時間重合を行い、カーボンブラック粒子を内包し、ポリオレフィンワックスが微分散した、粒子径4～12 $\mu$ mの、カルボキシル基



が粒子表面に露出したトナー粒子の分散液を得る。

【0070】次いでこの分散液に、前記トナー粒子の露出カルボキシル基の50～85モル%相当量の有機第3級アミンを添加して、均一に混合し分散させ、当該カルボキシル基の少なくとも一部を中和してから、分散液からトナー粒子を濾別し、トナー粒子を形成する結着剤樹脂の軟化点未満でそれを乾燥してトナー粉体を得る。

【0071】こうして得られたトナー粉体は、キャリア100重量部当たり3～10重量部混合されて、静電荷像現像用二成分現像剤として使用できる。

【0072】

【実施例】以下、本発明の実施例を示し、本発明を更に具体的に説明する。しかしながら、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0073】（実施例1）

メタクリル酸	45g
スチレン	207g
ブチルアクリレート	30g
メタクリル酸メチル	15g
エチレングリコールモノメタアクリレート	3g
アゾビスイソブチロニトリル	6g
ドデシルメルカプタン	3g
エルフテックス8	15g

【米国キャボット社製塩基性カーボンブラック】

ビスコール550P 3g

【三洋化成工業（株）製ポリプロピレンワックス】

【0074】上記の混合物を超音波ホモジナイザーで分散させた後、イオン交換水1500gを加え、分散懸濁させた。この混合液を攪拌羽根の付いたフラスコに入れ、窒素気流下、80℃で5時間、懸濁重合を行い、着色剤が内包された樹脂微粒子からなるトナー粒子水性分散液を調製した。トナー粒子を、コールターカウンターで測定したところ平均粒子径が8ミクロンのトナー粒子であった。又、電子顕微鏡で観察したところ真球状のトナー粒子であることが確認された。

【0075】次いでこのトナー粒子水性分散液に対し、トリ-n-ブチルアミン0.29gを加え、十分に攪拌を行った。その後、このトナー粒子分散液を濾過して凍結乾燥機で3日処理して乾式トナーを得た。このトナーは流動性に優れ、粒子の凝集は全く観察されなかった。

【0076】得られた乾式トナーを、平均粒子径80μmのフェライトキャリア100重量部に対し5重量部の割合で混合攪拌して現像剤を調整し、帯電特性の環境安定性を確認した。10℃、40%RHの低温低湿条件下において-36.1μC/g、35℃、80%RHの高温高湿条件下においては-37.0μC/gであり、ほぼ同等の帯電量を示した。この現像剤を用いて市販の電子複写機にて複写テストを行ったところ、高温高湿/低温低湿に室温を変化させても、均一画像濃度を有する20000枚以上の原稿に忠実な鮮明な画像が得られた。

【0077】（比較例1）実施例1で用いたトリ-n-ブチルアミンを加えずに、乾式トナーを作製した。すなわち、トナー粒子表面のカルボキシル基に有機アミンがイオン付加していないトナーを調整した。

【0078】このトナーは実施例1で得られたトナーと同様に流動性に優れ、粒子の凝集は全く観察されなかった。しかしながら、平均粒子径80μmのフェライトキャリア100重量部に対し5重量部の割合で混合攪拌して現像剤を調整し、帯電特性の環境安定性を確認したところ、10℃、40%RHの低温低湿条件下において-50.5μC/g、35℃、80%RHの高温高湿条件下においては-36.9μC/gの帯電量を示し、変動幅の大きいものであった。この現像剤を用いて市販の電子複写機にて複写テストを行ったところ、高温高湿/低温低湿に室温を変化させると、画像濃度が変化してしまい、原稿に忠実な鮮明な画像を得ることができなかった。

【0079】

【発明の効果】請求項1の発明は、着色剤を包含し、酸基を含有するモノエチレン性重合性単量体から構成される結着剤樹脂からなるトナー粒子を懸濁重合で得て、そのトナー粒子表面に露出する酸基の少なくとも一部をアンモニア又は有機アミンで中和するので、環境安定性に優れたトナーが、後記乳化重合合法よりも不純物含量少なく、容易に得られるという格別顕著な効果が得られる。

【0080】請求項2の発明は、着色剤を包含し、アンモニア又は有機アミンで中和された酸基を含有するモノエチレン性重合性単量体から構成される結着剤樹脂からなるトナー粒子を懸濁重合で得るので、請求項1では必須の分散安定剤を特段用い無くともよく、より環境安定性に優れたトナーが、後記乳化重合合法よりも不純物含量少なく、容易に得られるという格別顕著な効果が得られる。

【0081】請求項3の発明は、超音波で着色剤と単量体を混合又は分散してから、着色剤を包含し、酸基を含有するモノエチレン性重合性単量体から構成される結着剤樹脂からなるトナー粒子を懸濁重合で得るので、請求項1では必須の分散安定剤を特段用い無くともよく、より環境安定性に優れたトナーが、後記乳化重合合法よりも不純物含量少なく、容易に得られるという格別顕著な効果が得られる。

【0082】請求項4の発明は、着色剤を包含し、酸基を含有するモノエチレン性重合性単量体から構成される結着剤樹脂からなるトナー粒子を乳化重合で得て、そのトナー粒子表面に露出する酸基の少なくとも一部をアンモニア又は有機アミンで中和するので、環境安定性に優れたトナーが得られるという格別顕著な効果が得られる。

【0083】請求項5の発明は、着色剤を包含し、アンモニア又は有機アミンで中和された酸基を含有するモノ

エチレン性重合性単量体から構成される結着剤樹脂からなるトナー粒子を乳化重合で得るので、乳化剤を特段用い無くとも、より環境安定性に優れたトナーが得られるという格別顕著な効果が得られる。

【００８４】請求項６の発明は、重合時にワックスを併用するので、より離型性に良好なトナーを得ることがで

きるという格別顕著な効果が得られる。

【００８５】請求項７の発明は、塩基性カーボンブラックを用いるので、結着剤樹脂への親和性に優れ、より帯電特性が安定したトナーを得ることができるという格別顕著な効果が得られる。